# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-301429 (P2002-301429A)

(43)公開日 平成14年10月15日(2002.10.15)

(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 5 D 7/00		B 0 5 D 7/00	L 4D075
5/00		5/00	H 4J038
C 0 9 D 183/16		C 0 9 D 183/16	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

特願2002-67558(P2002-67558)	(71)出願人	000127639
特願平10-226737の分割		株式会社エービーシー商会
平成10年8月11日(1998.8.11)		東京都千代田区永田町2丁目12番14号
	(71)出顧人	598108412
		株式会社エーピーシー建材研究所
		東京都千代田区永田町二丁目12番14号
•	(72)発明者	森川 雅司
		東京都千代田区永田町2丁目12番14号 株
		式会社エーピーシー建材研究所内
	(74)代理人	100072084
•		弁理士 竹内 三郎 (外1名)
•		
	特願平10-226737の分割	特願平10-226737の分割 平成10年8月11日(1998.8.11) (71)出願人

最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 建築塗装用組成物、塗装方法及び塗装構造

#### (57)【要約】

【課題】 焼成することなく常温・大気中で硬化させることができ、かつ大気中において刷毛塗りやスプレー塗りなどの現場塗装を行うことができる建築塗装用組成物を提供する。

【解決手段】 mーキシレン等のOH基を有しない有機溶媒に、有機基を有しないペルヒドロポリシラザン (数平均分子量100~5万)とプロピオン酸パラジウム等の酸化触媒、若しくは更に二酸化チタン等の光触媒粒子を配合する。この時、ペルヒドロポリシラザン濃度を固形分濃度として0.1~5重量%とすることにより、常温・大気中で放置するだけで硬化させることができ、しかも大気中において刷毛塗りやスプレー塗りなどの現場塗装によって対象表面に簡単に付着させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 〇H機を有しない有機溶媒、ポリシラザ ン及び酸化触媒を含有してなる建築塗装用組成物であっ

当該ポリシラザンとして、有機基を有しないペルヒドロ ポリシラザン(数平均分子量100~5万)を固形分濃 度換算で0.1~5重量%配合することを特徴とする建 築塗装用組成物。

【請求項2】 光触媒粒子を配合してなる請求項1に記 載の建築塗装用組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の建築塗装用組成 物を、刷毛、ローラー刷毛、スプレーなどの塗装によっ て塗布することを特徴とする塗装方法。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の建築塗装用組成 物を $0.01\mu$ m $\sim 1\mu$ mの厚さに塗布してなる塗装構 造。

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリシラザンを含 有してなる塗装用組成物であって、特に建造物壁面等に 強靭な塗膜を形成することができる建築塗装用組成物、 その塗装方法及びそれによって形成される塗装構造に関 する。

# [0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、 ポリシラザン含有塗膜形成用組成物としては、ポリシラ ザンと金属アルコキシドを加熱反応させて得られるポリ メタロシラザンを含有してなるコーティング用組成物 (特開平1-221466号)、ポリシラザンとケイ素 アルコキシドを加熱反応させて得られるケイ素アルコキ 30 シド付加ポリメタロシラザンを含有してなるコーティン グ用組成物(特開平5-238827号)、ポリシラザ ンとグリシドールとを加熱反応させて得られるグリシド ール付加ポリメタロシラザンを含有してなるコーティン グ組成物(特開平6-122852号)、ポリシラザン とアルコールとを加熱反応させて得られるアルコール付 加ポリメタロシラザンを含有してなるコーティング組成 物(特開平6-240208号)、ポリシラザンと各種 金属カルボン酸塩を反応させて得られる反応物をを含有 してなるコーティング組成物 (特開平6-299118 40 号)、ポリシラザンと一般式 (CH3 COCHCOCH 3 ) n M [Mはn価の金属]で示される各種金属のアセ チルアセトナト錯体を加熱反応させて得られるアセチル アセトナト錯体付加ポリシラザンを含有してなるコーテ ィング組成物(特開平6-306329号)等が開示さ れている。

【0003】これらのポリシラザン含有コーティング組 成物は、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性に優れ、しかも表 面硬度の高い被膜を形成することができ、更には比較的

ラザンを含有したものは焼成なしで常温で硬化させるこ とができる有利な点を有している。

【0004】しかし、ペルヒドロポリシラザンに金属カ ルボン酸塩やアセチルアセトナト錯体などの酸化触媒を 配合したコーティング組成物にあっては、上述のように 焼成なしで常温で硬化させることができる反面、活性が 非常に高いために現場塗装を行うと、すなわち常温・空 気雰囲気下で刷毛塗りやスプレー塗りなどを行うと、大 気中の水分や酸素等と激しく反応し、スプレー塗の場合 10 にはスプレーガン本体が短時間のうちに目詰まりを起こ し、結局のところ塗装作業ができなくなる問題があっ た。この場合、水分や酸素の影響を受けないように工夫 された特殊な塗装システムを用いることが考えられる が、建築現場における現場塗装にこのような特殊な塗装 システムを使用することは価格的に高価なものとなり現 実的ではなかった。

【0005】そこで本発明の第1の目的は、上記のよう な問題点を解消すべく、焼成することなく常温・大気中 で硬化させることができ、それでいて特殊な塗装システ ムを使わなくても大気中において刷毛塗りやスプレー塗 りなどの現場塗装を行うことができるペルヒドロポリシ ラザン含有建築塗装用組成物を提供することにある。 【0006】他方、近年、酸化チタン等の光機能触媒作 用をする半導体微粒子(以下、「光触媒粒子」という) が着目され、これら各種半導体微粒子の殺菌、脱臭、脱 曇、洗浄など様々な用途が開示されてきている。例え ば、酸化チタンを道路の防音壁や建物の外壁、電話ボッ クスなどの表面に付着させると、セルフクリーニング機 能をこれら表面に付与することができる。

【0007】このような光触媒粒子を対象表面に付着さ せる方法としては、特開平9-164091号等におい て、有機バインダを用いて光触媒粒子を対象表面に担持 させる方法や、対象表面に光触媒の前駆体を塗布してお き600℃前後で焼き付ける方法、更には加熱したプラ スチック製の対象表面に光触媒粒子を塗布し、金型等で 押圧して光触媒粒子を埋設する方法などが開示されてい

【0008】しかし、有機バインダを使用する方法は、 光触媒作用により光触媒粒子周辺の有機バインダが分解 してバインダ機能を失って光触媒が基板から脱落するよ うになるため寿命が短いという課題があった。また、6 00℃前後で焼き付ける方法を建造物の壁面に適用する ことは事実上不可能であったし、また、上記の光触媒粒 子を埋設する方法も対象表面を予め加熱しておかなけれ ばならないため、建造物の壁面への施工は現実的に困難 であった。

【0009】そこで本発明の第2の目的は、上記のよう な問題点を解消すべく、有機パインダを使用せず、しか も焼成することなく光触媒粒子を対象表面へ付着させる より低温で焼成することができ、特にペルヒドロポリシ 50 ことができ、特に建造物の壁面に強靱で寿命の長い光触 媒活性被膜を現場塗装によって形成することができるポリシラザン含有建築塗装用組成物を提供することにある。

## [0010]

【課題を解決するための手段】かかる目的達成のため、本発明者らは先ず、有機溶媒にベルヒドロポリシラザンと酸化触媒とを配合してなる塗膜形成用組成物において、通常の塗料として想定できる限界まで希釈して大気中でスプレー塗装を試行したがスプレーガン本体が目詰まりを起こした。その後も、各種添加剤を加えるなど配 10合組成を変更して試行してみたが、常温・大気中で硬化させることができ、かつ大気中で簡易に現場塗装を行うことができる結果は得られなかった。ところが、偶然に通常の塗料として想定できない程度に薄められた組成物が出来上がり、これについて試行した結果、信じられないことに常温・大気中で硬化させることができ、しかも大気中で簡易に現場塗装を行うことができることを発見した。本発明はかかる知見に基づきなされたものである。

【0011】すなわち、請求項1の発明は、OH機を有 20 しない有機溶媒、ポリシラザン及び酸化触媒を含有してなる建築塗装用組成物であって、当該ポリシラザンとして、有機基を有しないペルヒドロポリシラザン(数平均分子量100~5万)を固形分濃度換算で0.1~5重量%配合することを特徴とする建築塗装用組成物であり、請求項2の発明は、かかる建築塗装用組成物の組成中に光触媒粒子を配合してなるものである。また、請求項3の発明は、上記建築塗装用組成物を刷毛、ローラー刷毛、スプレーなどの塗装によって塗布することを特徴とする塗装方法であり、請求項4の発明は、上記建築塗30装用組成物を0.01μm~1μmの厚さに塗布してなる塗装構造である。

#### [0012]

【発明の実施の形態】以下、本発明における好適な実施 形態について説明する。

【0013】本発明の建築塗装用組成物は、「ポリシラザン」と「酸化触媒」とを「溶媒」に配合してポリシラザン溶液を調製し、これを更に「溶剤」で希釈して製造することができる。以下この製造方法に従って説明するが、本発明の建築塗装用組成物の製法はこれに限定されるものではなく、当該「溶剤」を用いることなく一度に所定濃度に希釈することも可能である。

【0014】本発明で使用する「ポリシラザン」は、ポリシラザンを示す下記化学式において、R1、R2及びR3のいずれもが水素原子であるペルヒドロポリシラザンである。有機基を有しないペルヒドロポリシラザンは、Si又はNに結合しているのが全てHであるため、立体障害が小さく反応を妨げないばかりか、有機基のように酸化・分解されることがない。したがって、常温・大気中で保持するだけで酸化、或いは空気中の水蒸気に50

よる加水分解が進んで硬化し、しかも完全無機質バインダーとして機能するため光触媒作用によって分解することがなく寿命の長い光触媒活性被膜を形成することができる。なお、ペルヒドロポリシラザンの分子量は特に限定するものではなく数平均分子量100~5万のものが使用可能である。

【(化1】 R' I ←Si-N→ · | | R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>

【0016】本発明で使用する「酸化触媒」としては、 特開平6-299118号の[0024] 欄で開示され ている金属カルボン酸塩、具体的には一般式(RCO O) nM [Mはn価の金属] で示され、金属 [M] とし て例えばニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバル ト、鉄、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、イリジ ウム、アルミニウムなどの群から選択される少なくとも 一種の金属を有するものや、特開平6-306329号 の[0023] 欄で開示されている各種金属のアセチル アセトナト錯体、具体的にはアセチルアセトン(2、4) ーペンタジオン)から酸解離により生じた陰イオンが金 属原子に配位した錯体であり、一般式 (CH3 COCH COCH3)nM[Mはn価の金属]で示され、金属 [M]として例えばニッケル、白金、パラジウム、アル ミニウム、ロジウムなどを有するものなどを挙げること ができる。ただし、これらに限定されるものではない。 「酸化触媒」の配合量は、酸化触媒/ポリシラザン重合 比率が0.000001~2、好ましくは0.001~ 1、さらに好ましくは0.01~0.5になるように加 える。

【0017】本発明で使用する「溶媒」には、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素、脂肪族エーテル、脂環族エーテル、芳香族アミン類などであって〇日基を有しない有機溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、nーヘキサン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ピリジン、メチルピリジンなどを使用する。本発明において〇日基を有しない有機溶媒に限定するのは、溶媒とポリシラザンとの反応を防ぐためである。

【0018】本発明で用いる「溶剤」としては、溶媒として例示した有機溶媒、すなわちOH基を有しない有機溶媒を好適に用いることができる。

【0019】本発明の建築塗装用組成物は、上記「ポリ

10

6

シラザン」と上記「酸化触媒」とを上記「溶媒」に配合 してポリシラザン溶液を調製し、更にこのポリシラザン 溶液を上記「溶剤」で希釈して作成することができるも のであるが、この時、「ペルヒドロポリシラザン」の配 合割合は、溶媒乃至溶剤中に固形分濃度として0.1~ 5重量%、好ましくは0.1~3重量%含まれるように 調整する。5重量%より多くなるとたちまち大気中での 現場塗装は不可能となるし、0.1重量%よりも少ない とバインダーとして機能が極端に低下する。特開平6-299118号の[0031] 欄や、特開平6-306 329号の[0031] 欄などには溶剤濃度が0~90 重量%の範囲で調整すればよい結果が得られると記載さ れており、しかも、建築の用途に使われる建築塗装用組 成物においては、塗膜厚を考えて固形成分の濃度が10 %を下回ることは通常は到底考えられないことであっ た。しかし本発明では、そこをあえて5重量%以下に調 整することにより、本発明特有の効果を得ることに成功 した。

【0020】更に、上記配合組成に「光触媒粒子」を配合して塗膜に光触媒作用を付与することができる。

【0021】「光触媒粒子」としては、酸化チタン(TiO2)、酸化鉄(Fe2O3)、酸化タングステン(WO1)、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)、硫化カドミウム(CdS)、チタン酸ストロチウム(SrTiO2)、硫化モリブデン(MoS2)等の従来知られた光触媒の微粒子を用いることができる。

【0022】この「光触媒粒子」は、上記のポリシラザン溶液に直接混合することもできるが、光触媒粒子をより均一に分散させるために、ポリシラザン溶液とは別にmーキシレン、oーキシレン等の各種有機溶剤に分散剤 30を混合し、これに光触媒粒子を混合して微粒子分散液を調整し、この微粒子分散液と上記ポリシラザン溶液とを混合して建築塗装用組成物を作成することができる。ここで「分散剤」としては、例えばゼネカ社製ソルスパース#3000、#9000、#17000が使用される。 よの分散剤の量は、光触媒粒子に対して5~50重量%が好ましく、特に10~30重量%が好ましい。

【0023】以下、本発明の建築塗装用組成物の施工方法の一例として、建築物の外装壁に塗布する場合の施工方法を説明する。

【0024】先ず、必要に応じてではあるが、ポリシラザンの塗装に先立って、塗装対象面に対し高圧洗浄機等を用いて洗浄作業を行い、しかる後気乾養生を経て塗装対象面を完全に乾燥させる。

【0025】そうして次に、上記の如く作成した建築塗装用組成物をスプレー塗り等の現場塗装によって建築物の外壁面に塗布する。スプレー装置としては、特に水分や酸素の影響を受けないように工夫された特殊な塗装システムを使用する必要はないが、塗着効率65%以上及50

び霧化エア圧0.1psi~10psi(0.007~0.7kg/cm2)の基準に適合する静電塗装機或いはハイボリューム・ロープレッシャー・スプレーを使用すれば、より目詰まりがなく、より均一に塗布することができる。

【0026】またこのとき、建築塗装用組成物を塗布する量は、特に光触媒粒子を配合する場合には $0.01\mu$  m $\sim 1\mu$ mの厚さに塗布するのが好ましい。建築用の塗膜厚と言えば通常は $30\mu$ m $\sim 50\mu$ mであるから、通常は想定しずらい厚さではあるが、 $0.01\mu$ m $\sim 1\mu$ mの塗膜厚に形成することにより、粒径 $0.01\mu$ m $\sim 1\mu$ mの光触媒粒子を確実に被膜表面に散在させることができ、しかも外壁面に確実に付着させることができる。なお、塗装対象表面は各種金属・コンクリート及びガラス或いは各種プラスチック等、その素材は特に限定されるものではない。

【0027】このように塗布された建築塗装用組成物は、空気中室温で1~3日放置することにより、組成物中のペルヒドロボリシラザンは酸化触媒によって酸化が促進され硬化し、表面に光触媒が分散したSi-O系又はSi-N-O系セラミックスすなわち完全無機の緻密で強靱な被膜が形成される。この被膜は耐触性、耐熱性、耐摩耗性に優れており、対象表面との密着性が高く、しかも被膜が完全無機質であるため光触媒によって分解・劣化することがない。

【0028】また、表面に光触媒を散在させることによ り、当該光触媒がバンドキャップ以上のエネルギーをも つ波長の光、例えば太陽光や電灯の光を受けることによ って、光励起によってその表面に強い還元作用をもつ電 子と、強い酸化作用をもつ正孔とを生じ、これらの酸化 還元作用により表面に付着した有機物質や油分などの汚 れ物質を分解・除去するセルフクリーニング機能が発揮 される。なお、特許第2756474号は、光触媒の光 触媒作用によって表面に水酸基(OH-)の形で化学吸 着させて基材表面を親水化して表面にセルフクリーニン グ機能を付与するという考え方を開示している。例えば シリコーン塗料に光触媒粒子を分散させてなる塗料用組 成物の場合、シリコーン分子のケイ素原子に結合した有 機基を光触媒作用により水酸基に置換させることによっ て対象表面(言い換えればバインダとしてのシリコーン 塗料表面) 自体を親水化するというものである。これに 対し、本発明は、有機基を有しないペルヒドロポリシラ ザンを使用し、かつ溶媒及び溶剤としてもOH基を有し ないものを使用するものであるから、光触媒作用により 被膜表面自体を親水化するという特許第2756474 号の思想とは全く異なるものである。ちなみに、特許第 2756474号もポリシラザンの使用を開示している が、有機基を有するオルガノポリシラザン化合物に限定 している。この点からも両者の差異は明らかである。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。 【0030】(1)建築塗装用組成物の製造 有機基を有しないペルヒドロポリシラザン (無機ポリシ ラザン)及びプロピオン酸パラジウム (C2 H5 COO Pd)をm-キシレン溶液に溶解して20重量%ポリシ\*

\* ラザン溶液を調製し、これを更にm-キシレン溶液で希 釈して下記表1の各配合(配合1~4)の建築塗装用組 成物を製造した。

8

[0031]

【表1】

配合	配合 1	配合 2	配合3	配合 4
2.0 重量%ポリシラザン溶液	100	100	100	100
mーキシレン	0	100	300	500
固形分濃度(重量%)	20	10	5	3. 3

#### 【0032】(2)刷毛塗り塗装

上記配合1~4の塗膜形成用組成物をポリカップ容器に 100g計り取り、金属板に平刷毛を用いて塗布量10 ~20 g/m2 の割合で塗布する作業を行った。作業は 20 【0033】 20℃、65%の環境下で行い、この際、材料が空気中※

※の酸素や水分と反応して刷毛塗り作業に支障をきたすま での時間を作業限界時間とし、試験結果を表2に示し た。

【表2】

	配合例 1	配合例 2	配合例3	配合例 4
作業限界時間(分)	105	20分	60分以上	60分以上
ポリカップ中の材料 の状況	7~8分後 ゲル化	15分後 ゲル化	塗装終了まで 以上なし	塗装終了まで 以上なし
签 装 状 況	ゲル化により 10分以上作 業できない	ゲル化により 20分以上作 業できない	通常作業に 支障なし	通常作業に 支障なし
実用性の判定	実用的でない	実用的でない	実用上問題無	実用上問題無

【0034】この結果、配合1及び2については作業時 間が10分又は20分を経過するまでに既に容器の中で ゲル化が始まっており、これ以上の塗装作業ができなか った。他方、配合3及び4については塗装作業終了(お よそ30分間)まで材料のゲル化は生じず、塗りムラの ない通常の塗装作業を行うことができた。

【0035】(3)ローラー刷毛塗装

上記配合1~4の建築塗装用組成物をポリカップ容器に★40 【表3】

★100g計り取り、金属板にローラー刷毛を用いて塗布 量10~20g/m2の割合で塗布する作業を行った。 作業は20℃、65%の環境下で行い、この際、材料が 空気中の酸素や水分と反応して刷毛塗り作業に支障をき たすまでの時間を作業限界時間とし、試験結果を表3に 示した。

[0036]

9				1 0
	配合例1	配合例 2	配合例3	配合例 4
作業限界時間(分)	105	20分	60分以上	60分以上
ポリカップ中の材料 の状況	7~8分後 ゲル化	l 5分後 ゲル化	塗装終了まで 以上なし	塗装終了まで 以上なし
<b>塗 装 状 況</b>	ゲル化により 10分以上作 業できない	ゲル化により 20分以上作 果できない	通常作業に 支障なし	通常作業に 支障なし

実用的でない

【0037】この結果、配合1及び2については作業時 間が10分又は20分を経過するまでに既に容器の中で ゲル化が始まっており、これ以上の塗装作業ができなか った。他方、配合3及び4については塗装作業終了(お よそ30分間)まで材料のゲル化は生じず、塗りムラの ない通常の塗装作業を行うことができた。

実用性の判定

\*【0038】(4)エアースプレーガンによる吹き付け 塗装

実用上問題無

上記配合1~4の建築塗装用組成物をエアースプレーガ ンを用いて1分間スプー塗装をした後、30秒間休止を する工程を繰り返して塗装作業を行った。使用したエア ースプレーガンの設定・塗装条件は以下の通りである。

ノズル径: 0.6mm

吹き付け空気圧力:3.0kg/cm2

空気使用量:30リットル/min

吹き付け距離:200mm

実用上問題無

塗料噴出量:30ミリリットル/min

実用的でない

移動速度:約20cm/min

パターン開き:100mm

作業は20℃、65%の環境下で行い、この際、材料が

※試験結果を表4に示した。

空気中の酸素や水分と反応して塗装作業に支障をきたす までの回数を測定し、これを塗装可能時間の目安とし、※ [0039]

【表4】

	配合例 1	配合例 2	配合例3	配合例 4
繰り返し回数	2 🖾	5 🖾	異常なし	異常なし
<b>塗装可能時間</b>	2~85	5~10分	60分以上	60分以上
塗 装 状 況	2回目に塗装 時にノズル詰 まりが発生	5回目に塗装 時にノズル詰 まりが発生	材料がなくな るまで異常な し	材料がなくな るまで具常な し
実用性の判定	実用的でない	実用的でない	実用的である	実用的である

【0040】この結果、配合1及び2については、塗装 -休止2~5回でノズル詰まりの影響によって材料の出 が悪くなり、ガン先から液ダレが生じるなどの原因から これ以上スプレー塗装できない状態となった。他方、配★ ★合3及び4については、用意した組成物が全て無くなる まで(およそ15分間)までスプレー開始時の状態を維 持していた。

フロントページの続き

(72)発明者 小穴 伴治

東京都千代田区永田町2丁目12番14号 株 式会社エービーシー商会内

Fターム(参考) 4D075 AA01 AC47 BB92Z CA02

CA13 CA18 CA33 CA34 DB01

DB12 DB13 DC01 DC02 DC05

EA07 EB01 EB42 EB52 EB56

EC02 EC30 EC37

4J038 DL171 KA04 KA06 MA14